

Helsinki 13.2.2000

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT



REC'D 17 FEB 2000

WIPO PC

Hakija
Applicant

Raisio Chemicals Oy
Raisio

Patenttihakemus nro
Patent application no

990229

Tekemispäivä
Filing date

05.02.1999

Kansainvälinen luokka
International class

C08F

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Polymeeridispersio ja menetelmä sen valmistamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent Office.

Pirjo Kaila
Tutkimussihteeri

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 300,- mk
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5204
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5204
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Polymeeridispersio ja menetelmä sen valmistamiseksi

Keksintö koskee tärkkelysperustaista polymeeridis-
siota, joka sisältää tärkkelyksen ja monomeerien graftko-
5 polymeeriä. Keksintö koskee myös menetelmää kyseisen dis-
persion valmistamiseksi sekä sen käyttöä paperinvalmis-
tuksessa erityisesti paperin pintaliimauksen lisäaineena
ja paperikoneen märkään päähän lisättävänä paperin märkä-
ja kuivalujuutta lisäävänä aineena.

10

US-patentista 4 301 017 (Standard Brands Inc.) tunnetaan
polymeerivesidispersio, joka saadaan kopolymeroimalla vä-
hintään yhtä vinyylimonomeeria ohennetun/pilkotun tärkke-
lysjohdannaisen vesiliuoksessa. Käytetyt tärkkelysjohdan-
15 naiset olivat dietyyliaminoetyyli-, asetyyli-, syano-
etyyli- tai karbamoetyyli johdannaisia. Tällaiset johdan-
naiset ovat vain lievästi ionisia neutraalilla alueella
ja toimivat parhaiten paperinvalmistusprosesseissa vain
matalilla pH-alueilla ($\text{pH} < 6$), joissa ne ovat osittain
20 ionisoituneita. Paperinvalmistusprosessit ovat nykyään
useimmiten neutraaleja, jolloin polymeerien tulee toimia
myös pH-alueella 6-9, edullisesti 7-8,5. Em. patentissa
käytetyn tärkkelyksen substituutioaste yllä olevilla
substituenteilla tulee olla vähintään 0,05. Ennen polyme-
25 rointia tärkkelys pilkotaan/ohennetaan entsymaattisesti
sitä, että sen rajaviskositeetti on edullisesti välillä
0,12-0,28 dl/g. Polymerointikatalyyttinä (initiaattorina)
on käytetty Ce(IV)suoloja.

25

30 Patentissa DE 3702712 (US 4,835,212; BASF Ag) kuvataan
polymeeridispersioiden valmistusta tärkkelyksistä, joiden
rajaviskositeetti on 0,04-0,12 dl/g. Myös tässä patentis-
sa käytetyt tärkkelykset ovat ennen polymerointia entsy-
maattisesti pitkälle pilkottuja. Esimerkeissä on käytetty
35 lievästi kationisia kaupallisia tärkkelyksiä, joissa
substituutioaste ($\text{DS} = \text{degree of substitution}$) on kor-
keintaan 0,07. Monomeereinä patentissa DE 3702712 on käy-
tetty 40-140 paino-osaa koko polymeeristä laskettuna mo-
nomeeriseosta, jossa oli 20-65 p-% akryylnitriiliä tai

35

metakryylinitriiliä, 80-35 p-% akryylihappestereitä ja 0-10 p-% muita kopolymeroituvia monomeerejä. Katalyyttinä käytettiin peroksiedeja.

5 Tämän keksinnön kohteena ovat uuden koostumuksen omaavat dispersiot, joilla on parempi reaktiivisuus kuin tunne-
tuilla dispersioilla ja jotka retentoituvat ja kiinnitty-
vät hyvin paperikuituihin. Keksinnön mukaisia dispersioi-
ta voidaan käyttää paperin pintaliimauksen lisäaineena ja
10 paperikoneen märkään päähän lisättävänä paperin märkä- ja
kuivalujuutta lisäävänä aineena. Keksintö koskee myös me-
netelmää näiden dispersioiden valmistamiseksi.

Pintaliimauksessa lisätään yleisesti painettavuuden pa-
15 rantamiseksi pintaliimatärkkelykseen erilaisia polymeere-
jä. Ne voivat olla styreeni-maleiinihappokopolymeerejä,
erilaisia akrylaatteja jne. Näissä tapauksissa lisättyjen
kalliiden polymeerien vaikutus ei tule kokonaan hyödyn-
nettyä, koska polymeerit eivät ole yleensä tärkkelyksen
20 kanssa täydellisesti liukenevaisia (termodynaamiset liu-
koisuuskertoimet ovat liian kaukana toisistaan) eivätkä
siis muodosta kuivuessaan täydellisesti toisiinsa liu-
kenevaa ja toisiinsa sekoittuvaa polymeeriverkostoa (in-
terpenetrating network).

25 Nyt kyseessä olevan keksinnön eräana tarkoituksena on
valmistaa sellaisia polymeeripartikkeleita, joiden pinta-
rakenne on samanlainen kuin käytetyssä pintaliimatärkke-
lyksessäkin, jolloin nämä kaksi muodostavat täydellisesti
30 toisiinsa sekoittuvan verkoston. Tämä saadaan aikaan si-
ten, että polymeerin väliaineena ja aloituspanoksena käy-
tetään samaa tai kemiallisesti samankaltaista tärkkelystä
kuin itse pintaliimakin on. Tällöin polymeroinnin aikana
muodostuneet partikkelit pysyvät paperin valmistuksen
35 aikana tärkkelysfilmissä eivätkä erotu siitä kuivumisen
aikana. Jos tärkkelys pilkotaan ennen polymerointia ent-
symaattisesti tarvitaan polymeerin stabiloimiseksi muita-

kin keinoja kuin pelkkä tärkkelys, esimerkiksi emulgaattoria tai vesiliukoisia monomeereja. Tällöin polymeerin pintarakenne ei ole enää pintaliimatärkkelyksen kanssa samanlainen.

5

Paperikoneen massalisäyksiin sopivaa tärkkelystä voidaan valmistaa siten, että kullekin paperikoneelle räätälöidään ko. koneen märän pään järjestelmään kationisuudeltaan ym. ominaisuuksiltaan sopiva tärkkelysjohdannainen.

10

Pääperiaatteena tässäkin on se, että polymeeripartikkelien pintarakenne on mahdollisimman samanlainen kuin käytetyn märän pään tärkkelyksen tai tärkkelyspohjaisen lujuusaineen molekyylirakenne (molekyyllipaino, kationisuus, haarottuneisuus jne). Tällöin polymeerit eivät kuivuesaan eroa tärkkelysmatriisista vaan muodostavat täydellisesti yhteen nivoutuvan (interpenetrating network) verkoston.

15

Nyt kyseessä olevalla keksinnöllä pystytään toisin kuin

20

kahdessa edellä mainitussa menetelmässä valmistamaan

tärkkelysgraftkopolymeerejä pilkkomattomasta tai vain

hieman hapetetusta (esim. peroksidi- tai hypokloriittihapetetusta) tärkkelyksestä. Tärkkelys voi olla esimerkiksi

25

peruna-, maissi-, ohra-, vehnä- tai tapiokatärkkelystä, joista edullisia ovat peruna- ja maissitärkkelys.

Tärkkelystä ei pilkota entsymaattisesti ennen polymerointia, jolloin sen rajaviskositeetti on vähintään 1,0 dl/g, edullisesti 1,5-15 dl/g, ja kaikkein edullisimmin 3-15 dl/g.

30

Keksinnön mukainen polymeeridispersio on stabiili eikä sen viskositeetti nouse liian korkeaksi missään vaiheessa valmistuksen aikana. Koska tärkkelystä ei pilkota entsymaattisesti, voidaan hapetuksessa muodostuvat karboksyyli-ryhmät hyödyntää myös polymeerin stabiloinnissa. Tärkkelyksen suuremmasta molekyyllipainosta johtuen tärkkelys stabiloi partikkelia myös steerisesti. Lisäksi hapetuk-

35

sessä ja kationisoinnissa muodostuvat ioniset ryhmät stabiloivat partikkelia, jolloin polymeroinnissa ei tarvita vesiliukoisia monomeereja stabiloimaan partikkelia. Pilkottaessa tärkkelys entsymaattisesti näitä stabiloivia

5 ryhmiä ei muodostu ja myös steerinen stabilointi häviää, jolloin joudutaan käyttämään emulgaattoreita, joiden yleisesti tiedetään huonontavan liimausta. Samalla paperin lujuusominaisuudet heikkenevät erittäin voimakkaasti.

- 10 Keksinnön mukaisia polymeeridispersioita valmistettaessa tärkkelystä edullisesti kationisoidaan sopivalla kationisointikemikaalilla käyttötarkoituksen mukaan siten, että pintaliimasovelluksissa DS-arvot ovat alueella 0,01 - 1,0, edullisesti 0,01 - 0,08, ja massaliimasovelluksissa
- 15 0,05 - 1,0. Voidaan kuitenkin käyttää myös natiivia tai anionisoitua tärkkelystä.

- Mikäli tärkkelys kationisoidaan, sopivia kationisointikemikaaleja ovat kvartäärisen typen sisältävät kationisointikemikaalit, esimerkiksi 1,3-epoksi- tai 1,3-hydrokloridijohdokset. Edullinen kationisointikemikaali on 2,3-epoksipropyylitrimetyyliammoniumkloridi. Kationisointi tehdään tärkkelyksen ollessa liuosmuodossa alkalisisä
- 20 liuoksessa (pH > 7, edullisesti pH 9-11). Tärkkelys-vesiliuoksen kuiva-aine on tällöin alle 50 %, edullisesti 10-35 %, ja lämpötila yli 60 °C, edullisesti 75-90 °C. Natiivin tärkkelyksen hapetus ja kationisointi voidaan tehdä myös samanaikaisesti, mutta mieluiten hapetus tehdään ennen kationisointia, koska kationisointi tapahtuu
- 25 edullisemmin korkeammissa lämpötiloissa kuin mitä hapetus joudutaan aluksi tekemään natiivin tärkkelyksen geelaantumisesta johtuen.
- 30

- Olemme havainneet graftpolymeroinnin onnistuvan parhaiten
- 35 käytettäessä aikaisemmin tunnetuista menetelmistä poiketen korkeamman molekyylipainon (ts. korkeamman rajaviskositeettiä) omaavaa tärkkelystä yhdessä sopivan ka-

tionisuusasteen ja sopivan monomeerikoostumuksen kanssa. Sopiva monomeerikoostumus kyseessä olevassa keksinnössä on sellainen, joka antaa muodostuvalle graftkopolymeerille hyvän filminmuodostuskyvyn MFT (minimum film forming temperature) alueella 0-70°C, edullisimmin 20-50°C.

5 Edullisimmin käytetään ainakin kahden tai useamman polymeroituvan monomeerin seosta, jossa vähintään yksi monomeeri on vinyylinen monomeeri. On huomioitava, että tärkkelyksen kationisuusaste vaikuttaa polymeerin filminmuodostumislämpötilaan: mitä kationisempi tärkkelys, sitä
10 alhaisempi filminmuodostumislämpötila polymeeridispersiolla on.

Monomeereinä voidaan käyttää esimerkiksi styreeniä, alfa-metyylistyreeniä, akrylaatteja, akryylinitriiliä, vinyyliasetaatia jne. Edullinen on monomeeriseos, jossa aina-
15 kin toinen monomeeri on hydrofobinen monomeeri, kuten styreeni.

20 Keksintö koskee siten polymeeridispersiota, joka käsittää tuotteen kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna

a) 5-40 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste on 0,01 - 1 ja rajaviskositeetti kationiscinnin jälkeen > 1,0 dl/g,
b) 60-95 % monomeeriseosta, jossa on vähintään yhtä vi-
25 nyylistä monomeeriä ja josta muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on 0-70°C, sekä vettä.

Edullisesti tärkkelyksen kationisuusaste edellä kuvatussa polymeeridispersiossa on 0,04 - 1,0 ja rajaviskositeetti 1,5-15 dl/g. Edullinen monomeeriseos käsittää 40-70 %
30 akrylaatteja ja 30-60 % styreeniä.

Keksintö koskee myös polymeeridispersiota, joka käsittää
35 5-40 % tärkkelystä, 0-19 % akryylinitriiliä, 10-60 % akrylaatteja ja 10-60 % styreeniä tuotteen kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna, sekä vettä.

Edullinen keksinnön mukainen polymeeridispersio käsittää 15-35 % tärkkelystä, 5-19 % akryylnitriiliä, 20-50 % akrylaatteja ja 20-40 % styreeniä tuotteen kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna, sekä vettä.

5

Erityisen edullinen keksinnön mukainen polymeeridispersio sisältää tuotteen kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna 20 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste on noin 0,05 ja raja-viskositeetti 3-15 dl/g, 19 % akryylnitriiliä, 30 % akrylaatteja, edullisesti butyyliakrylaattia ja/tai 2-etyyliheksyyliakrylaattia, 31 % styreeniä, sekä vettä.

10

Käyttövalmiin vesipitoisen polymeeridisersion kuiva-aine voi olla esimerkiksi 20-50 %, edullisesti 25-35 %.

15

Keksinnön mukaisessa menetelmässä edellä kuvatun kaltaisen polymeeridisersion valmistamiseksi veteen liuotettuun tärkkelykseen kopolymeroidaan monomeeriseosta, jossa on vähintään yhtä vinyylistä monomeeriä ja josta muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on 0-70°C. Monomeerien polymerointi tärkkelykseen voidaan tehdä myös vaiheittain siten, että kukin monomeerityyppi lisätään reaktioseokseen erikseen ja annetaan polymeroitua tärkkelykseen ennen seuraavan monomeerin lisäystä.

20

25

Keksinnön mukaisen menetelmän etuja on, että korkealla-kaan molekyyllipainolla viskositeetti ei nouse liian korkeaksi polymeroinnin aikana, toisin kuin em. patenttijulkaisuissa kuvatuissa menetelmissä. Lisäksi on todettu, että käytettäessä hieman korkeampaa ionisten ryhmien substituutiota tärkkelykseen ja korkeaa tärkkelyksen molekyyllipainoa erityisesti akryylnitriilin määrää on pystytty alentamaan jopa alle 19 %. Tällöin polymeroinnin on havaittu etenevän mitä ilmeisimmin ns. precipitation polymerization -mekanismilla. Tämän mekanismin mukaan veden täysin liuenneisiin tärkkelysmolekyyleihin sitoutuu hydrofobisia ryhmiä, jotka pyrkivät pois vesifaasista.

30

35

Tämä saa aikaan ketjujen saostumisen alkupartikkeleiksi. Tätä vaihetta kutsutaan polymeroinnin vaiheeksi 1. Tällöin initiointi tapahtuu vesiliuoksessa.

- 5 Initiaattorina voidaan käyttää sinänsä tunnettuja oksas-
tusinitiaattoreita, esimerkiksi ammonium- tai kaliumper-
sulfaattia tai peroksidea, edullisesti kuparisulfaatti-
vetyperoksidi -redoxparia. Lämpötila polymeroinnissa on
70-90 °C, edullisesti 75-80 °C, ja pH alle 7, edullisesti
10 pH 3-5. Tärkkelystä lisätään 2-200 % kuivan monomee-
riseoksen määrästä laskettuna, edullisesti 10-50 %.

- Polymeroinnin vaihe 2 alkaa, kun syntyneet polymeeriem-
bryot kasvavat ja lisää monomeeriä diffundoituu sisään
15 kasvaviin alkupartikkeleihin. Tätä vaihetta kutsutaan
polymeroinnissa ns. propargaatiovaiheeksi. Partikkelien
koagulointi jatkuu kunnes ioniset ryhmät alkavat stabi-
loida syntyneitä partikkeleita. Tämä DLVO-teorian mukai-
nen stabilointi johtaa partikkelien määrän vakiintumiseen
20 ja partikkelikoon asettumiseen energeettisesti stabiilil-
le alueelle kolloidikemiasta tutulla tavalla. Näin synty-
neet alkupartikkelit toimivat alkupartikkeleina kasvavil-
le polymeeripartikkeleille. Tässä tapauksessa mekanismi
toimii jopa täysin ilman pinta-aktiivisia aineita. Paten-
25 tissa DE 3702712 tarvitaan lisäksi pinta-aktiivisia ai-
neita, mikä todistaa, että polymerointi etenee siinä
klassisen Harkinsin mallin mukaan (W. D. Harkins *J. Am.*
Chem Soc. 69 (1947) 1428), jossa monomeerit sijaitsevat
alkuvaiheessa miselleissä ja initiointi alkaa niissä.

- 30 Polymeroinnin vaihe 3 alkaa, kun vapaa monomeeri on käy-
tetty ja sitä on enää läsnä vain partikkeleissa. Tätä
kutsutaan terminointivaiheeksi. Nyt polymeeripartikkelien
määrä, halkaisija ja pintavaraukset ovat muodostuneet.

- 35 Keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan aikaan hyvin
lujuutta antava, uuden koostumuksen omaava graftpolymee-

ri, jossa tärkkelysketjuun on polymeroitunut sopivin välimatkoin ja sopivan pituisia synteettisen polymeerin haaroja. Myös syntyneen homopolymeerin määrä on yllättävästi melko pieni.

5

Tällä polymerointitavalla saadaan hyvä polymeerin adhesiivinen ja kohesiivinen lujuus paperissa. Lisäksi polymeeri retentoituu ja tarttuu paperinvalmistusproses-
sissa hyvin kuituihin sekä parantaa paperin märkälujuu-
10 (initial wet strength), jota ominaisuutta tarvitaan erityisesti uusilla nopeilla 'gap former'-koneilla, joilla on esim. kenkäpuristimet. Toinen selvästi havaittu ominaisuus on, että tällä menetelmällä valmistetut polymeerit tahrivat paperinkoneen teloja vähemmän kuin useimmat
15 muut synteettiset polymeerit. Partikkelin pintarakenteen oletetaan olevan tässä keksinnössä sellainen, että se mahdollistaa vetysidosten syntymisen partikkelien ja kuidun välille, mutta on silti paremmin pestävissä pois koneen osien pinnalta.

20

Sekä paperin massa- että pintaliimaussovellutuksissa polymeerillä on huomattu olevan täydellinen kompatibiliteetti käytetyn massa- tai pintaliimatärkkelyksen kanssa
25 siten, että mitään erottumista ei tapahdu polymeerin kiu-
vuessa. Tällöin paperin lujuudet ovat parhaimmillaan.

Pintaliimasovelluksissa polymeeria käytetään yleensä n. 1-10 % pintaliimatärkkelyksen määrästä. Tällöin tärkkelyksen ja polymeerin seos lisätään normaalisti paperin
30 pinnalle pintaliimapuristimilla. Erityisesti hienopaperisovelluksissa saadaan tasaisempi painettavuus polymeerin sekoittuessa täysin pintaliimatärkkelykseen. Myös paperin inkjet-ominaisuudet paranevat, ts. paperi soveltuu paremmin värimustesuihkutulostukseen. Polymeerin
35 tarttuvuutta paperin kuituun voidaan edelleen parantaa nostamalla hieman tärkkelyksen kationisuusastetta.

Seuraavissa esimerkeissä tärkkelys 1 tarkoittaa peroksidihapetettua perunatärkkelystä, jonka rajaviskositeetti on 9 dl/g, tärkkelys 2 hypokloriittihapetettua perunatärkkelystä, jonka rajaviskositeetti on 1,5 dl/g, ja
 5 tärkkelys 3 hypokloriittihapetettua perunatärkkelystä, jonka rajaviskositeetti on 9 dl/g. Kaikkien tärkkelysten kuiva-aine on 82 %.

Esimerkki 1

10

61,2 osaa tärkkelystä 1 lietetään 487 osaan vettä. Seokseen lisätään 10 osaa 10 %:ista natriumhydroksidiliuosta, ja seos lämmitetään 80°C:seen. Lisätään 12,2 osaa kationisointikemikaalia (74 %) ja annetaan reagoida 5 tunnin ajan. Tärkkelyksen kationisuusaste on tässä vaiheessa
 15 0,15 ja rajaviskositeetti 10 dl/g. Reaktioliuoksen pH alennetaan lisäämällä 9,1 osaa 5 %:ista suolahappoa. Lisätään 10 osaa 0,5 %:ista kupari(II)sulfaattiliuosta. Monomeeriseoksen, jossa on 38,1 osaa akryylnitriiliä,
 20 100,3 osaa butyyliakrylaattia ja 62,2 osaa styreeniä, ja 5 %:isen peroksidiliuoksen (110,6 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeeriseos syötetään 5 tunnin ja peroksidiliuos 5,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan
 25 dispersio, jonka kuiva-aine on 28 %.

Esimerkki 2

140,6 osaa tärkkelystä 2 lietetään 378 osaan vettä. Lisätään 24 osaa 0,5 %:ista kupari(II)sulfaatin vesiliuosta ja kuumentetaan seos 80°C:seen. Seoksen annetaan sekoitua tässä lämpötilassa noin 30 minuuttia, jotta tärkkelys ehtii liueta veteen. Monomeeriseoksen, jossa on 115,3
 30 osaa 2-etyyliheksyyliakrylaattia ja 115,3 osaa styreeniä, ja 5 %:isen peroksidiliuoksen (230,5 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeeriseos syötetään 4 tunnin ja peroksidiliuos 4,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan

reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 34 %.

Esimerkki 3

5

61,1 osaa natiivia perunatärkkelystä ja 0,05 osaa kupari(II)sulfaattia sekoitetaan 554,8 osaan vettä. 10 osaa 10 % natriumhydroksidiliuosta lisätään seokseen ja seos lämmitetään 45°C:seen. 10 osaa 5 % vetyperoksidiliuosta

10

lisätään seokseen 30 minuutin aikana, jonka jälkeen seoksen annetaan sekoittua 45°C:ssa vielä 1 tunnin ajan. Reaktioseokseen lisätään 12,2 osaa kationisointikemikaalia (74 %) ja seos lämmitetään 80°C:seen, jossa sen annetaan reagoida 4 tuntia. Tärkkelyksen kationisuusaste on

15

tässä vaiheessa 0,15 ja rajaviskositeetti käytetyissä reaktio-olosuhteissa noin 5 dl/g. Reaktioliuoksen pH

alennetaan lisäämällä 9,1 osaa 5 %:ista suolahappoa. Monomeeriseoksen, jossa on 38,1 osaa akryylnitriiliä,

20

100,3 osaa butyyliakrylaattia ja 62,2 osaa styreeniä, ja 5 %:isen peroksidiliuoksen (110,6 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeeriseos syötetään 5 tunnin ja peroksidiliuos 5,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 26 %.

25

Esimerkki 4

61,2 osaa tärkkelystä 3 lietetään 487 osaan vettä. Seokseen lisätään 10 osaa 10 %:ista natriumhydroksidiliuosta, ja seos lämmitetään 80°C:seen. Lisätään 4,1 osaa kationisointikemikaalia ja annetaan reagoida 5 tunnin ajan.

30

Tärkkelyksen kationisuusaste on tässä vaiheessa 0,05 ja rajaviskositeetti 1,5 dl/g. Reaktioliuoksen pH alennetaan lisäämällä 9,1 osaa 5 %:ista suolahappoa. Lisätään 10

35

osaa 0,5 %:ista kupari(II)sulfaattiliuosta. Monomeeriseoksen, jossa on 38,1 osaa akryylnitriiliä, 100,3 osaa butyyliakrylaattia ja 62,2 osaa styreeniä, ja 5

5 %:isen peroksidiliuoksen (110,6 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeeriseos syötetään 5 tunnin ja peroksidiliuos 5,5 tunnin aikana. Reaktioseoksen annetaan reagoida vielä 1 tunnin ajan. Lopputuotteeksi saadaan dispersio, jonka kuiva-aine on 28 %.

Esimerkki 5: AKD:n (alkyyliketeenidimeerin) ja polymeerisen liiman kuivalujuusvaikutuksen vertailu

10 Paperi (80 g/m²) valmistettiin koepaperikoneella, jonka rainan leveys oli 1 metri ja nopeus 80 m/min. Selluloosana käytettiin koivun ja männyn sekoitusta (60/40) jauha-
tukseltaan 25-30°SR. Lisäksi käytettiin 25 % kokonais-
15 massakoostumuksesta täyteainetta (PCC:n ja GCC:n sekoitusta), 0,8 % massatärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,045, ja retentioaineita.

Massa: 60 % koivu 28°SR, 40 % mänty 25°SR

Täyteaine: 17,5 % GCC, 7,5 % PCC

20 Retentio: Percol 162 0,02 %, Bentoniitti 0,1 %

Massatärkkelys: Raisamyl 145 C

25	Liima-aine (lisetty aktiivisen liiman määrä kuivan massan määrästä laskettuna)	Vetolujuusindeksi [Nm/g]	Huokaisuus [ml/min]
	AKD (0,15 %)	59,9	1360
30	Esim. 4:n dispersio (1,5 %)	63,8	1020

Liimaustaso oli kummassakin näytteessä sama, Cobb₆₀ n. 28 g/m².

Esimerkki 6: Palstautumislajuuden määrittäminen

35 Paperi (300 g/m²) valmistettiin laboratoriossa arkki-
muotissa. Massakoostumuksena käytettiin ruskean uusiomas-

san (60 %), sekauusiomassan (20 %) ja puoliselän (20 %) sekoitusta. Lisäksi käytettiin 2 % spraytärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,015.

5	Lisätty aine ja aktiivisen aineen määrä	Palstautumisluku [J/m ²]
	Esim. 4:n dispersio 1,0 %	334
	Hartsiliima 0,6 % + aluna 1,8 %	210
	ASA 0,1 % + aluna 0,5 %	303
10	AKD 0,1 % + aluna 0,5 %	326

Liimaustaso oli kaikissa näytteissä samalla tasolla, $cobb_{60}$ 27-29 g/m².

15 **Esimerkki 7: Märkävetolujuuden määrittäminen**

Paperi (50 g/m²) valmistettiin koepaperikoneella, jonka rainan leveys oli 1 metri ja nopeus 100 m/min. Näyte otettiin 1. kuivatusosalta paperin ollessa vielä märkä ja mitattiin välittömästi. Massana käytettiin tyypillistä sanomalehtipaperin valmistuksessa käytettävää hierrettä jauhatukseltaan 66-68°SR. Lisäksi käytettiin 15 % kokonaismassakoostumuksesta täyteainetta, 0,4 % massatärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,2 ja retentioainetta.

25

Massa: TMP

Täyteaine: Omyalite 60 10 %

Retentio: Hydrocol 878 0,04 %, Hydrocol 0 0,2 %

Massatärkkelys: 0,4 %

30

Esimerkin 1 dispersio: 0,4 %

35

	G-piste*	Esimerkin 1 dispersio
Kuivavetolujuusindeksi [Nm/g]	28,2	32,1
Märvävetolujuusindeksi 1 [Nm/g]	3,0	3,5
Märvävetolujuusindeksi 2 [Nm/g]	7,0	8,7
Hydrofobisuus [s]	34	89
Huokoisuus [$\mu\text{m}/\text{Pas}$]	7,78	4,55

* paperi, jonka valmistuksessa ei oltu käytetty esimerkissä 1 valmistettua dispersiota

Paperin tuhkapitoisuuden vaikuttaessa lujuuteen on märkävetolujuusindeksi 2:ssa huomioitu koepisteen tuhkapitoisuus.

Esimerkkien 5-7 perusteella keksinnön mukainen polymeeridispersio parantaa sekä paperin kuiva- että märkälujuutta. Kationisen suojakolloidinsa ansiosta polymeeri retentoituu anionisiin kuituihin. Muodostaessaan filmin polymeeridispersio myös vähentää paperin huokoisuutta parantaen samalla paperin hydrofobisuutta. Mittaustulosten perusteella voidaan lisäksi todeta polymeeridisersion parantavan paperin lujuutta tavanomaisempia paperin märkään päähän lisättäviä liimausaineita paremmin.

Esimerkki 8: Pintaliimauskokeet

Pohjapaperin (80 g/m^2) selluloosana käytettiin koivun ja männyn sekoitusta (60/40) jauhatukseltaan n. 25°SR . Lisäksi käytettiin 25 % kokonaismassakoostumuksesta täyteainetta (PCC), 0,8 % massatärkkelystä kationisuusasteeltaan DS 0,035 ja retentioaineita. Paperi valmistettiin koepaperikoneella, jonka nopeus oli 80 m/min ja rainan leveys 1 m.

Paperi pintaliimattiin pintaliimapuristimella kationisella (DS 0,015), 10 %:isella perunatärkkelysliuoksella, johon oli lisätty 5 % kuivaa polymeeriä kuivan tärkkelyksen määrästä laskettuna. Nollapisteenä käytettiin tärkkelysliuosta ilman polymeeriä.

Pintaliimatuista papereista mitattiin HST (Hercules Sizing Test) käyttämällä 2 %:ista Acrosin naftovihreäliuosta 1 %:isessä muurahaishapossa.

10

Nollapiste	1 s
Esim. 1	97 s
Esim. 2	28 s
Esim. 4	48 s
15 Vertailuesim. 1	10 s
Vertailuesim. 2	24 s

20

Vertailuesimerkki 1 oli valmistettu patentin DE 3702712 esimerkin 5 mukaan. Vertailuesimerkki 2 oli valmistettu patenttijulkaisun WO 95/13194 esimerkin 4 mukaan käyttäen hydroksipropyylitärkkelyksen sijasta samaa hapetettua tärkkelystä kuin esimerkissä 2.

Vertailuesimerkki 1

25

42,4 osaa hypokloriittihapetettua perunatärkkelystä, kationisuusasteeltaan (DS) 0,035, sekoitettiin 142 osaan vettä. Seos lämmitettiin 80°C:seen, jonka jälkeen siihen lisättiin 26 osaa 10 %:ista kaliumasetatiliuosta ja 18 osaa 1 %:ista alfa-amylaasiliuosta. Seoksen annettiin reagoida vielä 20 minuuttia, minkä jälkeen lisättiin 7,5 osaa jääetikkaa. Tämän jälkeen seokseen lisättiin 9 osaa 1 %:ista kuparisulfaattiliuosta ja 1,75 osaa 30 % vetyperoksidiliuosta. Seoksen annettiin reagoida 20 minuuttia, minkä jälkeen liuoksen rajaviskositeetiksi mitattiin 0,07 dl/g. Seokseen lisättiin 1,8 g 30 % vetyperoksidiliuosta. Emulsion, jonka muodostaa 93,7 osaa akryylinitriiliä,

35

76,4 osaa butyyliakrylaattia ja 0,8 osaa 25 %:ista kaupallista, lineaarista dodekyylibentseenisulfonaatin Na-suolaa 50 osassa vettä, ja 3,12 %:isen peroksidiliuoksen (50 osaa) syötöt aloitettiin samanaikaisesti. Emulsion syöttöaika oli 1 tunti ja peroksidiliuoksen 1,75 tuntia. Peroksidisytön loputtua seosta lämmitettiin vielä 85°C:ssa 15 minuuttia. Tuotteeksi saatiin dispersio, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 43 %.

10 Vertailuesimerkki 2

49,5 osaa tärkkelystä 2, 0,07 osaa alfa-amylaasia ja 0,07 osaa kaliumasettaattia sekoitettiin 446,20 osaan vettä ja seos kuumennettiin 85°C:seen. Seokseen lisättiin 0,04 osaa alfa-amylaasia ja seoksen annettiin reagoida vielä 20 minuuttia. Seokseen lisättiin 8,22 osaa jäätikkaa, 11 osaa 1 %:ista kuparisulfaattiliuosta ja 1,14 osaa 30 %:ista vetyperoksidiliuosta ja seoksen annettiin sekoitua vielä 20 minuuttia. Seoksen rajaviskositeetiksi mitattiin 0,05 dl/g. Seokseen lisättiin 27,4 osaa metakryyliamidopropyylimetyyliammoniumkloridia, 4,1 osaa akryylihappoa ja 0,91 osaa 30 %:ista vetyperoksidia. Monomeeriseoksen, joka sisältää 41,1 osaa styreeniä ja 41,1 osaa butyyliakrylaattia, ja 2,1 %:isen peroksidiliuoksen (58,4 osaa) syötöt aloitetaan samanaikaisesti. Monomeeriseoksen syöttöaika oli 2 tuntia ja peroksidiliuoksen 2,25 tuntia. Peroksidiliuoksen syötön loputtua seoksen annettiin reagoida 85°C:ssa vielä 1 tunnin ajan. Tuotteeksi saatiin dispersio, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 16 %.

30

Vertailuesimerkin 2 synteesi ei täysin onnistunut. Kuiva-aine jäi oletettua alhaisemmaksi ja dispersioon jäi 40 000 ppm reagoimatonta monomeeria, kun reagoimattoman monomeerin määrä muissa tämän keksinnön esimerkeissä oli 300-1500 ppm. Synteesin epäonnistuminen johtuu todennäköisesti siitä, että alkuperäisessä patentissa käytetyn tärkkelyksen hydroksipropyylivetjät oletetaan stabiloivan

35

dispersiota. Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä stabilointi perustuu korkeampaan molekyylipainoon. Tämä stabilointi häviää, kun tärkkelys pilkotaan entsymaattisesti julkaisun WO 95/13194 menetelmän mukaisesti. Kohtalaisen
5 hyvä liimaus johtuu dispersion suuresta hydrofobisen jäännösmonomeerin määrästä. Näiden monomeerien imeytyttyä paperiin paperin hydrofobisuus kasvaa. Monomeerit ovat kuitenkin terveydelle haitallisia voimakashajuisia aineita, jolloin niiden suuri pitoisuus dispersiossa ei ole
10 suotavaa.

Pintaliimauskokeiden tulosten perusteella keksinnön mukainen polymeeridispersio parantaa paperin musteenkestoa aikaisemmin tunnettuja ja tässä vertailuesimerkkeinä käytettyjä polymeeridispersioita paremmin. Paperin musteen-
15 keston (HST) on muissa tutkimuksissamme todettu korreloivan myös paperin vedenkeston ja ink jet -ominaisuuksien kanssa. Musteenkeston parantuessa myös paperin vedenkesto ja ink jet -ominaisuudet paranevat.

20

Patenttivaatimukset

1. Polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että se käsittää tuotteen kuiva-ainepitoisuudesta laskettuna

5

a) 5-40 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste on 0,01 - 1 ja rajaviskositeetti > 1,0 dl/g,

b) 60-95 % monomeeriseosta, jossa on vähintään yhtä vi-
nyylistä monomeeriä ja josta muodostuvan polymeerin fil-
minmuodostumislämpötila on 0-70°C,

10

sekä vettä.

15

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että tärkkelyksen kationisuusaste on 0,04 - 1,0 ja rajaviskositeetti 1,5 - 15 dl/g.

20

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen polymeeridis-
persio, **tunnettu** siitä, että monomeeriseoksesta muodostuvan
polymeerin filminmuodostumislämpötila on 20-50°C.

25

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen polymeeri-
dispersio, **tunnettu** siitä, että monomeeriseos käsittää
40-70 % akrylaatteja ja 30-60 % styreeniä.

5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen polymeeri-
dispersio, **tunnettu** siitä, että se käsittää

5-40 % tärkkelystä,

0-19 % akryylinitriiliä,

10-60 % akrylaatteja ja

10-60 % styreeniä,

sekä vettä.

30

35

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen polymeeridispersio, **tunnettu** siitä, että se käsittää
15-35 % tärkkelystä,

5-19 % akryylnitriiliä,
20-50 % akrylaatteja ja
20-40 % styreeniä,
sekä vettä.

5

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeridispersio,
tunnettu siitä, että se käsittää

20 % tärkkelystä, jonka kationisuusaste on noin 0,05
ja rajaviskositeetti 3-15 dl/g,

10

19 % akryylnitriiliä,
30 % akrylaatteja,
31 % styreeniä,

sekä vettä.

15

8. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen polymeeri-
dispersion valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että veteen
liuotettuun tärkkelykseen kopolymeroidaan monomeeriseos-
ta, jossa on vähintään yhtä vinyylistä monomeeriä ja jos-
ta muodostuvan polymeerin filminmuodostumislämpötila on
0-70°C.

20

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu**
siitä, että tärkkelys liuotetaan alkaliseen vesiliuokseen
yli 60°C:n lämpötilassa.

25

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu**
siitä, että lämpötila polymeroinnissa on 70-90°C ja pH
alle 7.

30

11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu**
siitä, että käytetään anionisoitua tai kationisoitua
tärkkelystä.

35

12. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeri-
dispersion käyttö paperinvalmistuksessa.

13. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeri-dispersion käyttö paperin pintaliimauksen lisäaineena.

5 14. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeri-dispersion käyttö paperikoneen märkään päähän lisättävänä paperin märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä aineena.

15. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukaisen polymeeri-dispersion käyttö massaliimana.

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee tärkkelysperustaista polymeeridis-
siota, joka sisältää tärkkelyksen ja monomeerien graftko-
polymeeriä. Keksintö koskee myös menetelmää kyseisen dis-
persion valmistamiseksi ja sen käyttöä paperin pintalii-
mauksen lisääineena ja paperikoneen märkään päähän lisät-
tävänä paperin märkä- ja kuivalujuutta lisäävänä aineena.

(57) Sammandrag

14

Uppfinningen avser en stärkelsebaserad polymerdispersion,
som innehåller en graftkopolymer av stärkelse och monome-
rer. Uppfinningen avser också ett förfarande för fram-
ställning av ifrågavarande dispersion och dess användning
som tillsatsmedel vid ytlimning av papper och som ett
till en pappersmaskins våta ända tillförbart medel, som
ökar papperets våt- och torrstyrka.

